

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332426

(P2002-332426A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I           | テーマコード <sup>*</sup> (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|--------------------------|
| C 0 9 D 11/00                        |      | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6                |
| B 4 1 J 2/01                         |      | B 4 1 M 5/00  | E 2 H 0 8 6              |
| B 4 1 M 5/00                         |      | C 0 9 B 31/08 | 4 J 0 3 9                |
| C 0 9 B 31/08                        |      | 31/18         |                          |
| 31/18                                |      | 33/28         |                          |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く |      |               |                          |

(21) 出願番号 特願2001-136880 (P2001-136880)

(22) 出願日 平成13年5月8日 (2001. 5. 8)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 北山 弘和

埼玉県さいたま市北袋町2-336-322

(72) 発明者 白崎 康夫

埼玉県さいたま市南中野61-7

最終頁に続く

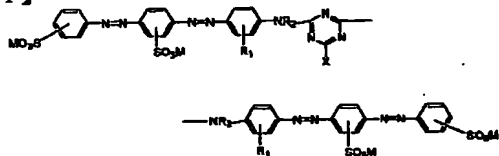
(54) 【発明の名称】 水性ブラックインク組成物及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 水性ブラックインク組成物及びインクジェット記録方法

【解決手段】 式 (1)

【化1】



(1)

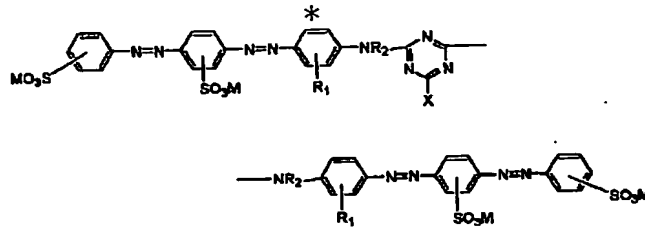
置換されていても良い。) またはアニリノ基 (スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていても良い。) で表わされる。Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンをそれぞれ示す。) で表されるトリアジン染料とブラック染料を含有することを特徴とする水性ブラックインク組成物。

(式 (1) 中、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイルアミノ基、アルコキシアルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基又はウレイド基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子又はアルキル基を表わし、Xは塩素、水酸基、アルコキシ基、フェノキシ基 (スルホン酸基、カルボキシル基、アセチルアミノ基、アミノ基、水酸基から選択される置換基で置換されていても良い。)、アミノ基、アルキルアミノ基スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

\*【化1】



(I)

(式(1)中、 $R_1$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイルアミノ基、アルコキシアルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基又はウレイド基を表わし、 $R_2$ は水素原子又はアルキル基を表わし、 $X$ は塩素、水酸基、アルコキシ基、フェノキシ基(スルホン酸基、カルボキシル基、アセチルアミノ基、アミノ基、水酸基から選択される置換基で置換されていてもよい)、アミノ基、アルキルアミノ基(スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい。)またはアニリノ基(スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい。)で表わされる。 $M$ は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンをそれぞれ示す。)で表されるトリアジン染料とブラック染料を含有することを特徴とする水性ブラックインク組成物。

【請求項2】ブラック染料がジス及び/又はトリスアゾ染料である請求項1の水性ブラックインク組成物。

【請求項3】水及び有機溶剤を含有する請求項1又は請求項2に記載の水性ブラックインク組成物。

【請求項4】インクジェット記録用である請求項1乃至請求項3に記載の水性ブラックインク組成物。

【請求項5】記録材への印刷後の色相が $5 \leq L^* \leq 40$ 、 $-5 \leq a^* \leq 5$ 、 $-10 \leq b^* \leq 0$ の範囲になるように調整された請求項1乃至請求項4に記載の水性ブラックインク組成物。

【請求項6】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の水性ブラックインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】被記録材が情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の水性ブラックインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性ブラックインク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法に関す

る。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録方法としてはインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、凹凸面、柔軟物質、壊れやすい製品等、場所を選ばず印字ができるという特長がある。またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー(Y)、マゼンタ

(M)、シアン(C)、ブラック(K)の4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)による加法混色画像を出来るだけ忠実に減法混色画像により再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素には出来るだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性、耐オゾン性、耐湿性等の堅牢度に優れていることが求められる。今後使用分野を拡大すべく、広告等の展示物に活用した場合、光(電灯、蛍光灯、日光等)に暴露される場合が多くなり、特に耐光性の優れたインク組成物が求められている。

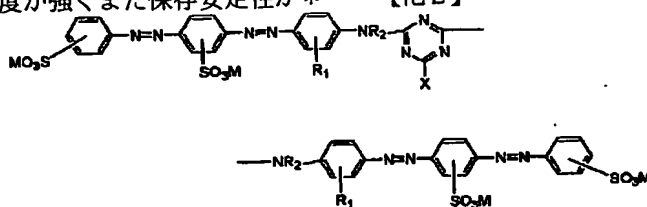
【0003】

【発明が解決しようとする課題】インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性についてはカチオン系ポリマー、多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックスなどのインク中の色素を吸着し得る無機又は有機の微粒子をPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良されつつある。既にインクジェットプリント用の各種コート紙が市販されている。しかし、耐光性については大幅に改良させる技術

は未だ確立されておらず、その改良が重要な課題となっている。

【0004】インクジェット記録用水性インクに用いられるブラック染料はそれ単体では理想的なブラックの色相を有していないものが多く、実際配合で使用されている場合が多い。しかし色相をブラックにするため配合染料を用いると配合することによって色相はブラックになるものの耐光性などの劣化を引き起こす。そのため色相、耐光性、耐水性、耐オゾン性、耐湿性及び溶解安定性のすべてを満足させるブラック染料は得られていない。

【0005】本発明は、インクジェット記録に適する色相を有し、且つ記録物の堅牢度が強くまた保存安定性が\*



(1)

【0008】(式(1)中、 $R_1$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイルアミノ基、アルコシアルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基又はウレイド基を表わし、 $R_2$ は水素原子又はアルキル基を表わし、 $X$ は塩素、水酸基、アルコキシ基、フェノキシ基(スルホン酸基、カルボキシル基、アセチルアミノ基、アミノ基、水酸基から選択される置換基で置換されていてもよい)、アミノ基、アルキルアミノ基(スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい。)またはアニリノ基(スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい。)で表わされる。 $M$ は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンをそれぞれ示す。)で表されるトリアジン染料とブラック染料を含有することを特徴とする水性ブラックインク組成物。

(2) 式(1)で表わされるトリアジン染料とジス及び／又はトリスアゾ染料を含有することを特徴とする水性ブラックインク組成物。

(3) 水及び有機溶剤を含有する(1)又は(2)に記載の水性ブラックインク組成物。

(4) インクジェット記録用である(1)乃至(3)に記載の水性ブラックインク組成物。

(5) 記録材への印刷後の色相が $10 \leq L^* \leq 40$ 、 $-5 \leq a^* \leq 5$ 、 $-10 \leq b^* \leq 0$ の範囲になるように調整された(1)乃至(4)に記載の水性ブラックインク組成物。

【0009】(6) インク滴を記録信号に応じて吐出さ

\*優れたブラックインク組成物を提供する事を目的とする。具体的には前記式(1)のトリアジン染料とブラック染料を配合することによって色相、耐光性、耐水性、耐オゾン性、耐湿性が良好なブラックインク組成物を提供する。特に本発明のインク組成物は耐光性が非常に優れている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

(1) 式(1)

【0007】

【化2】

せて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして(1)乃至(5)のいずれか一項に記載の水性ブラックインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

(7) 被記録材が情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法。

(8) (1)乃至(5)のいずれか一項に記載の水性ブラックインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の水性ブラックインク組成物中のトリアジン染料前記式(1)は、1個のアミノ基又はアルキルアミノ基を有するジスアゾ染料を用いて特公昭33-7643に記載された方法によって製造することができる。又式(1)のトリアジン染料と併用することができるブラック染料としては例えば特開平10-265693、特開平10-279824、特開平10-324815、特願2000-105906及び特願2001-77754に記載のブラック染料があげられる。式(1)のトリアジン染料とブラック染料の配合の目安は配合した全重量に対し式(1)のトリアジン染料は例えば、1~50重量%、好ましくは1~40重量%、更に好ましくは5~30重量%である。

【0011】前記式(1)において、 $R_1$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイルアミノ基、アルコシアルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基又はウレイド基を表わす。アルキル基の例はメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、第二ブチル、第三ブチル等であり、好ましくは

メチル、エチルである。アルコキシ基の例はメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ等であり、好ましくはメトキシ、エトキシである。アルコキシアルコキシ基の例はメトキシメトキシ、メトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、メトキシブトキシ、エトキシメトキシ、エトキシエトキシ、エトキシプロポキシ、エトキシブトキシ、*n*-プロポキシプロポキシ、*i*-プロポキシブトキシ、*n*-プロポキシブトキシ等であり、好ましくはメトキシエトキシまたはエトキシエトキシである。アルカノイルアミノ基の例はアセチルアミノ、*n*-プロピオニルアミノ、*i*-プロピオニルアミノ、ヒドロキシアセチルアミノ、2-または3-ヒドロキシ-*n*-プロピオニルアミノまたはブチロイルアミノ等であり、アセチルアミノまたは*n*-プロピオニルアミノが好ましい。 $R_2$ は水素原子又はアルキル基を表わす。アルキル基の例はメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第二ブチル、第三ブチル等であり、好ましくはメチル、エチルである。

【0012】Xは塩素、水酸基、アルコキシ基、フェノキシ基（スルホン酸基、カルボキシル基、アセチルアミノ基、アミノ基、水酸基から選択される置換基で置換されていても良い。）、アミノ基、アルキルアミノ基スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていても良い。）またはアニリノ基（スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていても良い。）があげられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等のC1～C4のアルコキシ基があげられる。スルホン酸基、カルボキシル基、アセチルアミノ基、アミノ基、水酸基から選択される置換基で置換されていても良いフェノキシ基としては、例えば4-スルホフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基、4-アセチルアミノフェノキシ基、4-アミノフェノキシ基、4-ヒドロキシフェノキシ基等があげられる。スルホン酸基もしくはカルボキシル基を有するアルキルアミノ基としては、例えば2-スルホエチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基、2-カルボキシエチルアミノ基または1-カルボキシエチルアミノ基等があげられる。スルホン酸基及びカルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていても良いアニリノ基としては、例えば2, 5-ジスルホアニリノ基、3-スルホアニリノ基、2-スルホアニリノ基、2-カルボキシ-4-スルホアニリノ基、2-カルボキシ-5-スルホアニリノ基等があげられる。

【0013】また、前記式(1)において、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオンまたはアンモニウムイオンである。アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が

挙げられる。アルカリ土類金属としては、例えばカルシウム、マグネシウム等が挙げられる。有機アミンのカチオンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。好ましいMとしては、水素原子、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、アンモニウムイオン、モノエタノールアミンイオン、ジエタノールアミンイオン、トリエタノールアミンイオン、モノイソプロパノールアミンイオン、ジイソプロパノールアミンイオン等のアルカノールアミンイオン等が挙げられる。また、それらの塩は例えば、ナトリウム塩の場合、反応液に食塩を加えて、塩析、濾過することによりナトリウム塩が得られる。更にナトリウム塩を水に溶解し、酸を加えて酸性で結晶を析出させた後、濾過し、遊離酸の形で色素のケーキを得る。次いで、その遊離酸の形の色素を水に溶解又は懸濁し、目的の塩に対応する塩基、例えばアミン類、Na以外のアルカリ金属化合物等を添加、溶解することにより各々の塩の溶液が得られる。この溶液から、それぞれの塩を、常法により、析出、濾過、乾燥することにより、ナトリウム塩以外の塩を得ることが出来る。本発明の水溶性ブラックインク組成物は、前記式(1)のブラックトリアジン染料及びブラック染料を水又は水性溶媒（水溶性有機溶剤含有水）に溶解したものである。この水性ブラックインク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、式(1)のブラックトリアジン染料及びブラック染料は金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含有量として、染料又は染料混合物中に1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。

【0014】無機塩の含有量は、例えばC1-及び $SO_4^{2-}$ はイオンクロマトグラフ法、重金属類は原子吸光法又はICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析法で、 $Ca^{2+}$ 及び $Mg^{2+}$ についてはイオンクロマトグラフ法、原子吸光法、ICP発光分析法にて測定される。

【0015】本発明の水溶性ブラックインク組成物に、より無機塩含量の少ない色素とするには、必要に応じて、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分（本発明の化合物又は色素混合物）の乾燥品あるいはウェットケーキ、好ましくはウェットケーキを、溶媒中、例えば含水低級アルコール好ましくはメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌処理し、次いで濾過、乾燥する方法で脱塩処理すればよい。

【0016】本発明の水溶性ブラックインク組成物は、前記の色素成分を水又は水性溶媒（後記する水溶性有機溶剤を含有する水）に溶解したものである。インクのpHは6～11程度が好ましい。この水性ブラックインク組

成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合、色素成分としては前記した通り金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機塩の含有量が少ないものを用いるのが好ましい。

【0017】本発明の水性ブラックインク組成物は水を媒体として調製され、色素成分は該水性ブラックインク組成物中に、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～8重量%程度含有される。本発明の水性ブラックインク組成物にはさらに水溶性有機溶剤を約60重量%以下、好ましくは約50重量%以下、より好ましくは約40重量%以下、更に好ましくは約30重量%以下含有していてもよく、下限は0%でもよいが、一般的には約5重量%以上であり、より好ましくは10重量%以上であり、10～30重量%がもっとも好ましい。また本発明の水性ブラックインク組成物はインク調製剤を0～10重量%程度、好ましくは5重量%以下含有していても良い。以上の成分以外の残部は水である。

【0018】水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカノール；N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等の低級カルボン酸（モノ又はジ）低級アルキルアミド；ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、好ましくは4員環ないし8員環のラクタム類；尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素好ましくは5ないし6員環の環式尿素；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等の直鎖の炭素鎖の長さが炭素数4ないし7のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、好ましくは5ないし6員環の環状エーテル；エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール等のポリオール（好ましくは炭素鎖の炭素数が3ないし6のトリオール）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール（好ましくはエチレングリコールもしくはポリエチレングリコール）のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエー

テル；γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの水溶性有機溶剤の中には染料溶解助剤としての機能を有するものもある。

【0019】これらの水溶性有機溶剤は2種以上併用しても良い。これらのうち、好ましいものとしては、例えばN-メチルピロリジン-2-オン、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール（好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール）、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0020】インク調製剤としては、上記の水、色素成分及び水性有機溶媒以外の全ての成分が挙げられ、例えば防腐防霉剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、界面活性剤などがあげられる。防腐防霉剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトールなどがあげられ、水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化されたベンゾフェノン、スルホン化されたベンゾトリアゾールなどがあげられ、水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアミン、ポリイミンなどがあげられ、染料溶解剤としては、例えばε-カプロラクタム、尿素、エチレンカーボネートなどがあげられ、界面活性剤としては例えば、通常のアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤があげられる。

【0021】本発明の水性ブラックインク組成物は、蒸留水等不純物を含有しない水に、本発明の色素及び必要により、上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に本発明の染料を添加、溶解してもよい。また必要なら水性ブラックインク

## 1. 外国出願について:

外国特許出願の中途受任に伴います弊社規定の基本手数料は、以下の通りとなっております。

| コード   | 中途受任           | 料金       | コメント     |
|-------|----------------|----------|----------|
| 10700 | 中途受任(1)        | ¥125,000 | 原則審査前・初期 |
| 10710 | 中途受任(2) EP     | ¥225,000 | 同上       |
| 10720 | 中途受任(3) EP・指定国 | ¥15,000  | 上限7カ国・同上 |
| 10800 | 中途受任(4)        | ¥70,000  | 原則審査後期   |
| 10810 | 中途受任(5) EP     | ¥70,000  | 同上       |
| 10820 | 中途受任(6) EP・指定国 | ¥10,000  | 上限7カ国・同上 |

これらの手数料に含まれます業務を、以下にいくつか列挙させていただきます。

### ①出願中の外国案件の年金

出願維持年金については、譲渡人（X 社様）の案件が CPA にて管理されているか否かを調べる必要があります。CPA にて管理されている場合には、そのまま維持年金を管理し、特許付与後に、特許年金の維持に切り替えることは理論上可能です。しかしながら、出願維持年金から特許維持年金の管理切り替えを行うためには、特許が付与されたことを、その時点で確実に CPA に報告する必要がある、大きなリスクを伴います。

そこで、維持年金については、現地の出願代理人に管理・支払いを行わせ、特許付与を持って CPA に特許年金管理を依頼するというのが、通常の年金管理方法です。

従いまして、年金不納という最悪の事態の発生を避けるべく、今回の X 社様ご案件に係る出願維持年金は、現地代理人管理とさせていただきます。

実務上は、①CPA がいつまで年金を支払ったのかを明確にするとともに、②設定した日時をもって CPA に年金管理をストップさせ、③当該設定した日時をもって年金管理を現地代理人が開始するように指示し、④それらの切り替えがきちんと行われたかを確認する、というような作業が必要となります。

### ②出願包袋のコピー入手

出願包袋のコピーを入手し、時系列に整え、不足分がないか否か、また、出願番号通知などの書類がデータや包袋と合致しているか否か、などを確認します。この際に、不足分や不明瞭な点があれば、代理人とコンタクトします。

さらに、必要フォームの提出有無、正式図面の提出、優先権証明書 of 提出有無、Faithful Translation の提出の有無、審査請求の要否など、多数項目の確認を行い、提出期限を入力管理します。その後は、管理された期限に従い、リマインダを発行するなど、逐次手続きを遂行いたします。

### ③納品・請求先の変更

出願手続きの納品・請求先を NGB へ変更する手続きを行います。 貴社が代理人として NGB を任命したことを、貴社より現地代理人にご報告頂く為の、代理人宛書簡案を作成致します。（また、必要があれば、譲渡人（X 社）が譲受人（貴社）に対象となる特許出願を譲渡したことを知らせる、譲渡人（X 社）の代理人宛書簡案を作成致します。）

また、現地代理人に、納品・請求先を NGB へ変更するための手続きを行います。なお、初めてお付き合いを致します代理人より、予納金の申し出があれば、そのような対応にも応じるように致します。

#### ④コンフリクトチェックと現地代理人のご紹介

X 社様（譲渡人）がご利用しておりました現地代理人が、引き続き貴社（譲受人）を代理することに、コンフリクトの問題がないかをチェック致します。 コンフリクトがある場合には、新たな現地代理人をご紹介致します。

#### ⑤譲渡手続き

なお、譲渡手続きについては、弊社が貴社出願に適用させて頂いております下記の通常の名義変更手数料にて対応させて頂きたいと考えております。

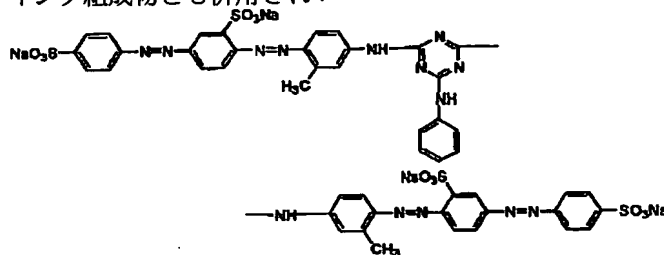
| 【コード】        | 【名義変更・譲渡関係】         | 料金      | コメント |
|--------------|---------------------|---------|------|
| <u>31000</u> | 名称・名義変更(権利譲渡)手数料    | ¥35,000 |      |
| <u>31010</u> | 名称・名義変更(権利譲渡)案件毎手数料 | ¥5,000  |      |
| <u>11910</u> | 代理人変更手数料            | ¥18,000 |      |

組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。

【0022】本発明のインクジェット記録方法において使用される被記録材の具体例としては例えば紙、フィルム等の情報伝達用シートが挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層には、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）、光沢紙（フィルム）等と呼ばれ、例えばピクトリコ（旭硝子（株）製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート、プロフェッショナルフォトペーパー（いずれもキャノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ（株）製）、スーパーファイン専用光沢フィルム、PM写真用紙（エプソン（株）製）、ピクタファイン（日立マクセル（株）製）等として市販されている。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

【0023】本発明のインクジェット記録方法で、被記録材に記録するには、例えば上記の水性ブラックインク組成物を含有する容器をインクジェットプリンタにセットし、通常の方法で前記したような被記録材に記録すればよい。インクジェットプリンタとしては、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンタや加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット（R）方式のプリンタ等があげられる。

【0024】本発明のインクジェット記録方法では、上記の水性ブラックインク組成物はイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物と併用される。必要に応じて上記とは濃度が異なる淡色マゼンタインク組成物、淡色シアンインク組成物とも併用され\*



#### 【0029】合成例2

上記合成例において、アニリン10.1部の代わりにスルファニル酸18.8部を用いて三次縮合すると次式で表わされる化合物80部が得られた。得られた化合物のMはNaであり、化合物は逆浸透膜を用いて脱塩処理を

する。

【0025】本発明の水性ブラックインク組成物は、色相が理想的なブラックであり、かつ耐光性及び耐水性の優れた既存のイエロー、マゼンタ、シアンと共に用いることで耐光性及び耐水性に優れた記録物を得ることができる。

#### 【0026】

【実施例】以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

#### 【0027】合成例1

4-アミノアゾベンゼン-3,4'-ジスルホン酸を常法によりジアゾ化し、m-トルイジンに弱酸性～中性下でカップリングさせることにより得られたジスアゾ化合物25.6部を水400部中に溶解させた。次に塩化シアンル10.0部を分散剤0.1部及び水を加えて温度を5℃とした中に加えてよく分散させ、上記ジスアゾ化合物の溶液を炭酸ナトリウム水溶液でpH5～6、温度5～10℃を保ちながら、1時間で滴下し、更に同pH及び温度を保ちながら1時間攪拌した。この反応液中に、上記ジスアゾ化合物25.1部を水400部中に溶解させた液を加え、炭酸ナトリウム水溶液でpH5～6を保ちながら60℃で5時間攪拌して二次縮合反応を完結させた。次いで、アニリン10.1部を加え90～95℃に昇温し、炭酸ナトリウム水溶液を加えてpHを8～9を保ちながら、同温度で3時間三次縮合させた。縮合終了後、対液15%の塩化ナトリウムを加えて塩析、濾過、乾燥して次式で表わされる化合物（水中のλmaxは435nm）77部を得た。得られた化合物のMはNaであり、化合物は逆浸透膜を用いて脱塩処理を行い無機物の含有量を少なくした。

無機塩含有量：0.5重量%以下（NaCl：0.32%、Na2SO4：0.10%）

#### 【0028】

#### 【化3】

行い無機物の含有量を少なくした。

無機塩含有量：0.5重量%以下（NaCl：0.30%、Na2SO4：0.13%）

#### 【0030】

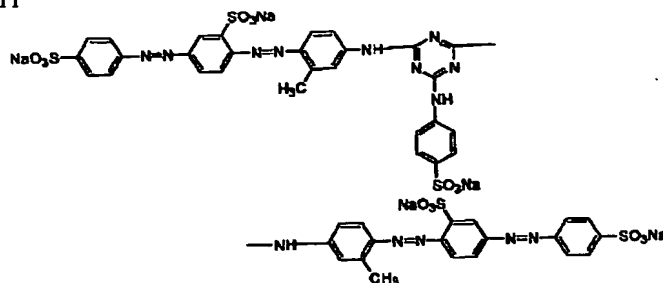
#### 【化4】



(7)

11

12



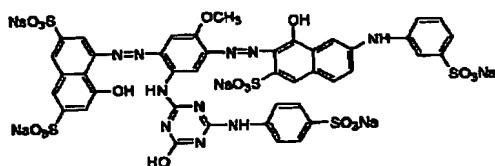
## 【0031】合成例3

特願2001-77754実施例2に記載の次式の化合物（ジスアゾブラック染料）（M=Na）をイソプロピルアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌処理し、次いで濾過、乾燥する方法で脱塩処理を行い無機物の含有量を少なくした。

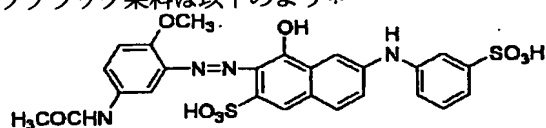
無機塩含有量：0.4重量%以下（NaCl：3729 ppm、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：143 ppm）

【0032】

【化5】



【0033】上記のジスアゾブラック染料は以下のよう\*



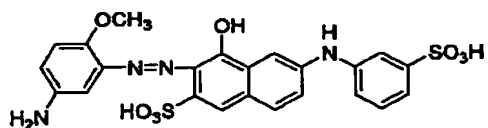
(2)

【0035】(2) 上記(1)で得られた式(2)の化合物45.5部を水500部に溶解し、塩酸を100部加え、加熱して95℃に調整した。90～95℃で8時間加熱し加水分解した。このあと冷却し、水酸化ナトリウムを加えてpH7.0に中和後、塩化ナトリウムを加※

※えて塩析を行い、濾過単離して式(3)の化合物を30.2部得た。

【0036】

【化7】

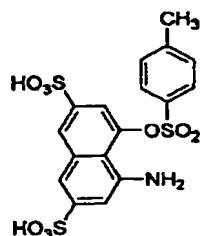


(3)

【0037】(3) 式(4)

【0038】

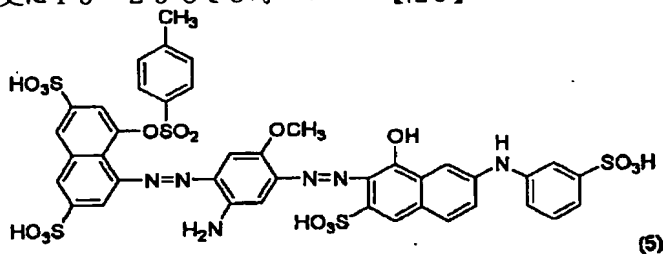
【化8】



(4)

13

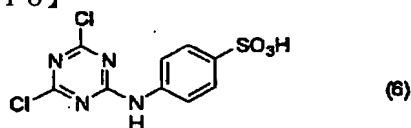
【0039】の化合物10. 5部をジアゾ化し、上記(2)で得られた式(3)の化合物12. 1部のアルカリ性水溶液に15~25℃で滴下した。滴下中はカップリングのpH値を炭酸ナトリウムにてpH7.5~8.5に保持した。滴下終了後、更に15~25℃で3時



【0041】(4)上記(3)で得られた式(5)の化合物9. 5部を、式(6)

【0042】

【化10】



【0043】の化合物の水溶液78部に加え、炭酸ナトリウムでpH7.5に調整した。次に50℃に加温し、pH7.0~7.5、45~50℃で3時間縮合した。更に80℃に加温して、水酸化ナトリウムを加えてpH11.0とした。80~85℃、pH10.0~10.5で6時間攪拌し加水分解を行った。このあと冷却し、塩酸を加えてpH7.0に中和後、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、濾過単離して目的とする前記のジスアゾブラック染料を得た。(λ<sub>max</sub> 611nm、水中)。なお上記(6)の化合物は以下のようにして得た。すなわち、0℃の氷水100部に塩化シアヌル5.5部を1時間懸濁した。水100部に4-アミノベンゼンスルホン酸5.1部を中性で溶解し、先の懸濁液に追加した。次に水酸化ナトリウムでpH3.0に調整後、室温で4時間攪拌し、式(6)の化合物の水溶液250部を得た。

【0044】合成例4

特願2000-105906実施例10に記載の次式の化合物(トリスアゾブラック染料)(M=Na)をイソプロピルアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌処理し、次いで濾過、乾燥する方法で脱塩処理を行い無機物の含有量を少なくした。

無機塩含有量：0.5重量%以下(NaCl：0.31%、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：0.10%)

【0045】

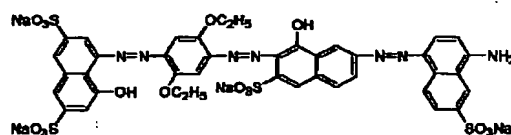
【化11】

14

\*間、pH7.5~8.5で攪拌しカップリング反応を完結させた。このあと塩化ナトリウムを加え塩析を行い、濾過単離して式(5)の化合物を20.3部得た。

【0040】

【化9】

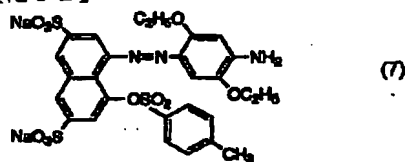


【0046】上記のトリスアゾブラック染料は以下のようにして製造した。

(1) 水500部中に式(7)の化合物70.9部を弱アルカリ性で溶解後、亜硝酸ナトリウム7.6部を添加した溶液を4.5%塩酸400g中に10~15℃にて滴下しジアゾ化する。

【0047】

【化12】

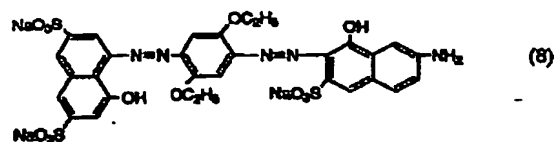


【0048】次いで、得られた式(7)のジアゾ懸濁液を水500部中6-アミノ-4-ヒドロキシ-2-ナフトレンスルホン酸23.9部を水酸化ナトリウムの存在下、溶解した水溶液中に10~15℃の温度で約30分かけて滴下する。この滴下の間、カップリング液のpH値を炭酸ナトリウム水溶液の添加で9~10に保持する。滴下後、更に10~15℃で3時間、15~20℃で3時間、いずれもpH9.0~9.5で攪拌しカップリング反応を完結させる。そして次に水酸化ナトリウム溶液でpH値を11に調整し、この反応混合物をpH値10~11、70~75℃の温度で約4時間攪拌する。このあと室温まで冷却し、得られた溶液を濃塩酸でpHを9まで中和する。このあと塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過単離して乾燥する事により式(8)の化合物66.1部を得た。

【0049】

【化13】

15



【0050】上記で得られた式(8)の化合物8. 3部を温水100部に溶解し、そして亜硝酸ナトリウム0.85部を添加した溶液を4.5%塩酸50部中に20~25℃にて滴下しジアゾ化する。次いで、得られた式(30)のジアゾ懸濁液に同温度で、水酸化ナトリウムの存在下、溶解した8-アミノ-2-ナフタレンスルホン酸2.2部を添加したのち反応懸濁液を炭酸ナトリウム溶液にて約1時間かけてpH6.5に中和する。中和後、更に20~25℃、pH7~8で5時間攪拌しカップリング反応を完結させる。このあと濃塩酸にてpH値を4.0としたのち塩化ナトリウムを加え酸塩析を行い、析出した染料を濾過分離して乾燥する事により上記のブラックトリスアゾ染料9.4部を得た。水中でのこの化合物の吸収スペクトルは $\lambda_{max}=605nm$ である。

#### 実施例1

##### (A) インクの調製

表1

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| 上記合成例で得られた染料(色素成分)(個体換算) | 5.0部   |
| 水+苛性ソーダ                  | 76.0部  |
| グリセリン                    | 5.0部   |
| 尿素                       | 5.0部   |
| N-メチル-2-ピロリドン            | 4.0部   |
| I PA                     | 3.0部   |
| ブチルカルビトール                | 2.0部   |
| 計                        | 100.0部 |

【0055】(B) インクジェットプリント  
インクジェットプリンタ(商品名 NEC社PICTY80L)を用いて、普通紙(プリンタペーパーA4 TLB5A4S(キャノン社製))、光沢紙A(プロフェッショナルフォトペーパーPR-101(キャノン社製))、光沢紙B(PM写真用紙KA420PSK(エプソン社製))の3種の被記録材料にインクジェット記録を行った。本発明の水性ブラックインク組成物の記録画像の色相を表2に示す。また耐光性、耐水性、耐オゾン性及び耐湿試験の結果は表3に示す。

【0056】比較対象として実際にインクジェット用ブラック色素として用いられているC.I. Food Black 2(比較例1)を同様のインク組成で調整したインク組成物の記録画像の耐光性、耐水性、耐オゾン性及び耐湿性試験結果を表3に示す。

#### 【0057】(C) 記録画像の評価

##### 1 色相評価

記録画像の色相は記録紙をGRETAG SPM50(GRETAG(株)製)を用いて測色した。

16

\* 表1に示した組成の液体を調製し、0.45 $\mu m$ のメンブランフィルターで濾過する事により各インクジェット用水性ブラックインク組成物を得た。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物のpHがpH=8~10、総量100部になるように水、苛性ソーダを加えた。

#### 【0051】実施例2

インク組成物中の色素成分として合成例1、合成例3及び合成例4で得られた染料を用いてインクを作製した。インクの組成については表1に示す。

#### 【0052】実施例3

インク組成物中の色素成分として合成例1と合成例3で得られた染料を重量比で12:88で配合した染料を用いてインクを作製した。インクの組成については表1に示す。

#### 【0053】実施例4

インク組成物中の色素成分として合成例1と合成例4で得られた染料を重量比で20:80で配合した染料を用いてインクを作製した。インクの組成については表1に示す。

#### 【0054】

#### 2 耐光試験

カーボンアークフェードメーター(スガ試験機社製)を用い、記録画像に40時間照射した。判定級は、JIS L-0841に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差( $\Delta E$ )を測定した。

#### 3 耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、試験前後の変化をJIS変褪色グレースケールで判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差( $\Delta E$ )を測定した。

#### 4 耐オゾン試験

試験片をオゾンウェザーメーター(スガ試験機社製)を用いて40℃、4ppmで10時間放置し、試験前後の色差( $\Delta E$ )を測定した。

#### 5 耐湿試験

試験片を恒温恒湿器(応用技研産業(株)製)を用いて60℃、90%RHで1日間放置し、試験前後の染料のにじみを目視により判定した。

- 染料のにじみが小さい。  
△ 染料のにじみがやや大きい。

- \* × 染料のにじみが大きい。  
\* 【0058】

表2

|                    | 色相   |      |       |
|--------------------|------|------|-------|
|                    | L*   | a*   | b*    |
| 実施例3の<br>配合ブラックインク |      |      |       |
| 普通紙                | 31.7 | -1.2 | -3.0  |
| 光沢紙A               | 11.6 | -2.4 | -8.1  |
| 光沢紙B               | 10.5 | -1.6 | -6.2  |
| 実施例4の<br>配合ブラックインク |      |      |       |
| 普通紙                | 29.0 | -3.5 | -2.9  |
| 光沢紙A               | 8.3  | -2.2 | -9.3  |
| 光沢紙B               | 8.6  | -0.9 | -5.5  |
| 合成例1の染料を含有するインク    |      |      |       |
| 普通紙                | 45.4 | 37.9 | 34.7  |
| 光沢紙A               | 38.7 | 58.5 | 50.1  |
| 光沢紙B               | 40.0 | 58.1 | 56.4  |
| 合成例3の染料を含有するインク    |      |      |       |
| 普通紙                | 32.2 | -1.1 | -10.5 |
| 光沢紙A               | 12.3 | 0.7  | -20.8 |
| 光沢紙B               | 11.2 | 1.5  | -18.2 |
| 合成例4の染料を含有するインク    |      |      |       |
| 普通紙                | 25.3 | -0.9 | -7.2  |
| 光沢紙A               | 7.3  | -0.3 | -14.5 |
| 光沢紙B               | 8.1  | 0.8  | -12.3 |

【0059】表2から合成例3及び合成例4の化合物は色相がブルー味ブラックであるが本発明のトリアジン染料（合成例1）を添加した実施例3及び実施例4のインクは理想的なブラックの色相を有している。具体的には  $5 \leq L^* \leq 40$ 、 $-5 \leq a^* \leq 5$ 、 $-10 \leq b^* \leq 0$  の範囲のブラックの色相である。記録画像の色相は記録紙を GRETAG SPM50 (GRETAG (株) 製) を ※

※用いて測色し、L\*、a\*、b\*で表記した。L\*、a\*、b\*は物体色の表示方法であり、L\*は明度指数、a\*、b\*クロマティックネス指数を示す（JIS Z 8105（色に関する用語）及びJIS Z 8120（光学用語）参照）

【0060】

表3

| 耐湿性                | 耐光性     | 耐水性     | 耐オゾン性 |
|--------------------|---------|---------|-------|
| 判定値(ΔE)            | 判定値(ΔE) | ΔE      |       |
| 実施例3の<br>配合ブラックインク |         |         |       |
| 普通紙                | 5級(1.6) | 3級(7.6) | 0.1   |
| ○                  |         |         |       |
| 光沢紙A               | 5級(1.2) | 5級(2.2) | 4.0   |
| ○                  |         |         |       |
| 光沢紙B               | 5級(0.8) | 5級(4.3) | 2.8   |
| ○                  |         |         |       |
| 実施例4の<br>配合ブラックインク |         |         |       |
| 普通紙                | 5級(2.1) | 4級(4.7) | 0.8   |
| ○                  |         |         |       |

| 19         |           |          | 20   |
|------------|-----------|----------|------|
| 光沢紙 A      | 5級(0.9)   | 5級(1.7)  | 1.9  |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 B      | 5級(0.4)   | 5級(4.3)  | 1.6  |
| ○          |           |          |      |
| 合成例 1 のインク |           |          |      |
| 普通紙        | 3-4級(5.5) | 3級(8.0)  | 0.3  |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 A      | 3級(9.7)   | 5級(4.6)  | 17.4 |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 B      | 3級(14.5)  | 5級(3.7)  | 15.5 |
| △          |           |          |      |
| 合成例 3 のインク |           |          |      |
| 普通紙        | 5級(1.4)   | 2級(12.9) | 0.1  |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 A      | 4-5級(2.9) | 5級(2.9)  | 3.4  |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 B      | 5級(0.9)   | 5級(4.8)  | 2.7  |
| ○          |           |          |      |
| 合成例 4 のインク |           |          |      |
| 普通紙        | 5級(1.3)   | 3級(7.6)  | 0.4  |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 A      | 5級(0.9)   | 5級(3.0)  | 2.9  |
| ○          |           |          |      |
| 光沢紙 B      | 5級(0.8)   | 5級(5.3)  | 2.0  |
| ○          |           |          |      |
| 比較例 1      |           |          |      |
| 普通紙        | 2級(9.5)   | 1級(18.8) | 0.6  |
| △          |           |          |      |
| 光沢紙 A      | 4-5級(2.6) | 5級(2.5)  | 34.8 |
| ×          |           |          |      |
| 光沢紙 B      | 4-5級(2.7) | 4級(7.1)  | 32.1 |
| ×          |           |          |      |

【0061】表3より、本発明の実施例3及び実施例4の配合ブラックインクは一般的にインクジェット用ブラックインクの染料として用いられている比較例1のインクと比較して耐光性、耐水性、耐オゾン性、耐湿性の品質すべてで非常に優れている。特に配合ブラックインクに使用しているトリアジン染料（合成例1）は耐光性、耐オゾン性が不良であるにも関わらず配合した場合は耐光性、耐オゾン性が改善され非常に優れた品質を有するブラックインクになることがわかる。またトリアジン染料を配合した場合の品質（耐光性、耐水性、耐オゾン性、耐湿性）は配合に用いたブラック染料（合成例3及び合成例4）の品質を劣化させていないことも表3からわかる。

【0062】以上のことから本発明のトリアジン染料を配合したブラックインク組成物は使用用途の範囲が広い非常に優れたインクジェット用ブラックインクの作製が可能である。

【0063】

【発明の効果】本発明のトリアジン染料を配合した水性ブラックインクはインク組成物製造過程でのメンブランフィルターに対する透過性が良好という特徴を有し、インクジェット用色素として高濃度のインク作製が可能である。さらに、カラーバリューも高い。又、本発明の水性ブラックインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。そして本発明のインク組成物をインクジェット記録用のブラックインクとして使用した印刷物はメディア（紙、フィルム等）を選択することなく理想的なブラックの色相である。また耐光性、耐オゾン性、耐湿性及び耐水性にも非常に優れており、トリアジン染料単体では不良であった耐光性及び耐オゾン性がブラック染料と配合することにより改善されている。特にトリアジン染料と共に用いたブラック染料の品質は全く劣化させないことも大きな特徴である。更に本発明の水性ブラックインク組成物は、イエロー、マゼンタ及びシアンインクと共に用いることで耐光性、耐オゾン性、耐湿性及び耐水性に優れた

インクジェット記録が可能で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。従って、本発明の水溶性ブラックインク\*

\* インク組成物はインクジェット記録用のブラックインクに極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 9 B 33/28

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72)発明者 大野 博昭  
東京都板橋区小豆沢 3-11-7  
(72)発明者 田部井 達  
埼玉県北本市東間 8-90-50  
(72)発明者 難波 晋一  
東京都北区志茂 3-17-2

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
2H086 BA01 BA53 BA56  
4J039 BA29 BA30 BC07 BC09 BC12  
BC13 BC16 BC19 BC29 BC31  
BC33 BC36 BC37 BC39 BC41  
BC42 BC50 BC51 BC52 BC54  
BE12 EA19 EA35 EA38 EA40  
EA44 FA02 GA24